

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-3168

(43) 公開日 平成7年(1995)1月6日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 101/00	L S Z			
C 0 8 F 265/06	MQM			
279/02	MQP			
C 0 8 L 27/06	L E Z			
	L F A			

審査請求 有 発明の数 1 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-40188  
(62) 分割の表示 特願昭59-178531の分割  
(22) 出願日 昭和59年(1984)8月29日  
  
(31) 優先権主張番号 8 3 1 3 9 9 7  
(32) 優先日 1983年8月31日  
(33) 優先権主張国 フランス (F R)

(71) 出願人 591189362  
ソシエテ・ナショナル・エルフ・アキタン  
フランス国、パリ・ラ・デフアンス、セデ  
クス・4、トゥール・アキタン (番地その  
他表示なし)  
(74) 代理人 弁理士 八木田 茂 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改善された衝撃強度を有する合成樹脂組成物

## (57) 【要約】

【目的】 本発明は、改善された衝撃強度を有する合成樹脂組成物に関する。

【構成】 本発明の合成樹脂組成物は、a) 熱可塑性重合体およびb) 熱可塑性重合体100重量部当り0.5～50重量部の、下記i) およびii) の成分からなるグラフト共重合体型耐衝撃性改良剤、すなわち、

i) ブタジエンまたはイソプレンとC<sub>2</sub>～C<sub>12</sub>アルキルアクリレートとのランダム共重合体であってかつ上記ブタジエンまたはイソプレンを主鎖の重量に基づいて0.5～35重量%の割合で含有するランダム共重合体からなる主鎖；と

ii) 上記主鎖にグラフトされた下記の共重合体、すなわちC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキルメタアクリレートとC<sub>1</sub>～C<sub>8</sub>アルキルアクリレートとのランダム共重合体からなる共重合体であってかつ上記アルキルアクリレートを5～50%のモル比で含有しており、そして主鎖の重量の10～200%を構成している共重合体；とからなるグラフト共重合体型耐衝撃性改良剤からなる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 a) 熱可塑性重合体およびb) 熱可塑性重合体100重量部当り0.5～50重量部の、下記i)およびii)の成分からなるグラフト共重合体型耐衝撃性改良剤、すなわち、

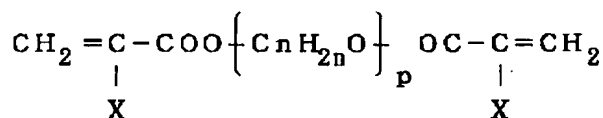
i) ブタジエンまたはイソプレンと $C_1 \sim C_{18}$ アルキルアクリレートとのランダム共重合体であってかつ上記ブタジエンまたはイソプレンを主鎖の重量に基づいて0.5～35重量%の割合で含有するランダム共重合体からなる主鎖；と

ii) 上記主鎖にグラフトされた下記の共重合体、すなわち $C_1 \sim C_4$ アルキルメタアクリレートと $C_1 \sim C_4$ アルキルアクリレートとのランダム共重合体からなる共重合体であってかつ上記アルキルアクリレートを5～50%のモル比で含有しており、そして主鎖の重量の10～200%を構成している共重合体；とからなるグラフト共重合体型耐衝撃性改良剤からなることを特徴とする、改善された衝撃強度を有する合成樹脂組成物。

【請求項2】 主鎖に更に、ジエンおよびアルキルアクリレートと共重合可能な多官能架橋剤を含有しており、上記多官能架橋剤が少なくとも2個の $CH_2=C<$ 基を有し、且つ約0.02%～約10%のモル比で存在している請求項1に記載の組成物。

【請求項3】 架橋剤がアリルアクリレートまたはメタクリレート、アルキレン鎖中に2～10個の炭素原子を有するアルキレングリコールジアクリレートまたはジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートまたはトリメタクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルフタレート、ジアリルイタコネートまたはジビニルベンゼンである請求項2に記載の組成物。

【請求項4】 架橋剤が、式



(上記式中のXは水素原子又はメチル基であり、nは2～4の整数であり、そしてpは2～20の整数である)のポリオキシアルキレングリコールジアクリレートまたはジメタクリレートである請求項2に記載の組成物。

【請求項5】 架橋剤が約0.2%～約10%のモル比で存在する請求項2に記載の組成物。

【請求項6】 主鎖中の重合したブタジエンまたはイソプレンが主鎖の約1～約25重量%を占める請求項1に記載の組成物。

【請求項7】 グラフトされた共重合体のアルキルメタアクリレートがメチルメタアクリレートである請求項1に記載の組成物。

【請求項8】 グラフトされた共重合体のアルキルアクリレートが $C_1 \sim C_4$ のアルキルアクリレートである請

求項1に記載の組成物。

【請求項9】 グラフトされた共重合体のアルキルアクリレートがエチルアクリレートである請求項1に記載の組成物。

【請求項10】 グラフトされた共重合体のアルキルアクリレートがグラフトされた分子鎖の約10～30%のモル比を占める請求項1に記載の組成物。

【請求項11】 熱可塑性重合体が、塩化ビニルの単体重合体または共重合体である請求項1に記載の組成物。

10 【請求項12】 グラフトされた共重合体が主鎖の10～60重量%である請求項1に記載の組成物。

【請求項13】 (a) 塩化ビニルの単体重合体または共重合体、および(b) 塩化ビニルの重合体100重量部当り1～30部の下記i)およびii)の成分からなるグラフト共重合体型耐衝撃性改良剤、すなわち、

i) 1～25重量%のブタジエンまたはイソプレン、10モル%までの分子中に少なくとも2個の $CH_2=C<$ 基を有する多官能性架橋剤およびアルキル基が $C_1 \sim C_4$ のアルキル基であるアルキルアクリレートを含有するランダム共重合体からなる主鎖；と

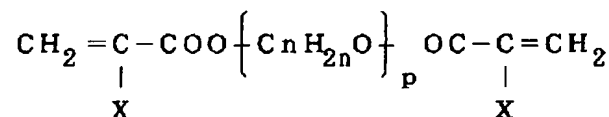
20 ii) 上記主鎖にグラフトした下記の共重合体、すなわち、メチルメタクリレートとアルキルアクリレート(アルキル基は $C_1 \sim C_4$ のアルキル基である)とのランダム共重合体からなる共重合体であってかつ上記アルキルアクリレートを約10～約30%のモル比で含有しておりそして主鎖の重量の約10～約60%を構成している共重合体；とからなるグラフト共重合体型耐衝撃性改良剤からなる改善された低温衝撃強度を有する請求項1に記載の組成物。

30 【請求項14】 塩化ビニルの重合体100重量部あたり、約2～約10重量部のグラフト共重合体型耐衝撃性改良剤を含有する請求項13に記載の組成物。

【請求項15】 主鎖が、0.05～7モル%の多官能性架橋剤を含有している請求項13に記載の組成物。

40 【請求項16】 多官能性架橋剤がアリルアクリレートまたはメタクリレート、アルキレン鎖中の炭素原子数が2～10個であるアルキレングリコールジアクリレートまたはジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートまたはトリメタクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルフタレート、ジアリルイタコネートまたはジビニルベンゼンからなる請求項13に記載の組成物。

【請求項17】 架橋剤が、式



50 (上記式中のXは水素原子又はメチル基であり、nは2～4の整数であり、そしてpは2～20の整数である)のポリオキシアルキレングリコールジアクリレートまた

はジメタクリレートである請求項13に記載の組成物。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、改善された衝撃強度を有する合成樹脂組成物に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】ある種の合成樹脂、特に塩化ビニルの単独重合体および共重合体は、安価であること、良好な物理的および化学的性質を有することから非常に広く使用されているが、周囲温度において、低温においてあるいは老化後において低い衝撃強度を有している。このような欠点を改善するために、これらの樹脂に、一定のゴム状弾性を有する重合体である、耐衝撃性改良剤と称されているある種の物質を包含させることが提案されている。これらの添加剤の中で特に興味のあるものは、変性若しくは未変性ポリアクリレートおよびブタジエンをベースとするランダム若しくはグラフト共重合体である。特に、米国特許第3,264,373号明細書には、少なくとも80重量%のポリ塩化ビニルを含有する重合体ベース樹脂用の耐衝撃性改良剤が記載されている；この添加剤は、1~20重量%のブタジエンと99~80重量%のC<sub>2</sub>~C<sub>18</sub>のアルキル基を有するアルキルアクリレートからなる重合体から形成される主鎖にメチルメタクリレートをグラフトした共重合体からなる。このグラフト共重合体は、主鎖共重合体に基づいて10~185重量%、好ましくは20~50重量%のグラフトされたメチルメタクリレートを含有している。上記添加剤を塩化ビニル重合体樹脂中に該樹脂100重量部に対して0.5~50重量部の割合で添加すると、樹脂の衝撃強度が実質的に向上し、しかも特にその熱劣化温度の低下を生じない。

【0003】本発明者は、上記したとき添加剤（耐衝撃性改良剤）において、グラフトされたポリメタクリレート分子鎖を、特定のモル比のアルキルメタクリレートとアルキルアクリレートとのランダム共重合体のグラフトされた分子鎖で置換した場合には、改良された有効性（効率）を有する耐衝撃性改良剤が得られることを見出した。また、本発明者は、この有効性は、主鎖の共重合体を、少量の多官能架橋剤により架橋させた同様な共重合体で置換することにより更に改良できることを見出した。

【0004】従って本発明による耐衝撃性改良剤の使用により、前記米国特許明細書に記載された耐衝撃性改良剤を包含させた合成樹脂組成物の衝撃強度に比較して周囲温度、低温または老化後において改良された衝撃強度を有する合成樹脂組成物が得られる。

##### 【0005】

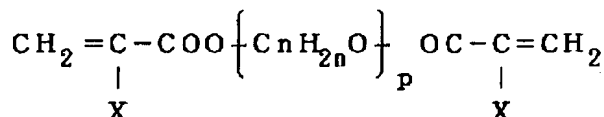
【本発明の構成及び効果】従って本発明によれば、熱可塑性重合体と；この熱可塑性重合体100重量部当り0.5~50重量部の量で使用される下記のごとき耐衝

撃性改良剤、すなわち、ブタジエンおよびイソブレンから選ばれた共役ジエンとC<sub>2</sub>~C<sub>18</sub>アルキルアクリレートとのランダム共重合体であってかつ0.5~35重量%の重合共役ジエン含有量を有するランダム共重合体からなる主鎖と、この主鎖上にその重量の10~200%の量でグラフトされている重合したアルキルメタクリレートの分子鎖とからなるグラフト共重合体型の耐衝撃性改良剤と；場合により他の添加剤とからなる、改善された衝撃強度を有する合成樹脂組成物が提供される。これらの組成物の特徴は、グラフト共重合体型耐衝撃性改良剤のグラフトされた鎖が、C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>のアルキル基を有するアルキルメタクリレートとC<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>のアルキル基を有するアルキルアクリレートとのランダム重合体であって、かつ上記C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>アルキルアクリレートのモル比が5~50%であるランダム共重合体からなることである。

【0006】本発明は、改良された衝撃強さを有する合成樹脂組成物に関するものであり、この要旨の一実施態様は、塩化ビニルの単独重合体または共重合体と耐衝撃性改良剤とからなる改良された低温衝撃強度を有する熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

【0007】本発明を実施する好ましい一方法によれば、上記グラフト共重合体型耐衝撃改良剤の主鎖は、共役ジエン、C<sub>2</sub>~C<sub>18</sub>のアルキルアクリレートおよび上記のジエンおよびアルキルアクリレートと共重合可能な多官能性架橋剤の共重合体からなりそして上記の架橋剤はその分子中に少なくとも2個のCH<sub>2</sub>=C<基を有しており、また上記の共重合体は、0.5~35重量%の重合したジエンを含有しておりかつ0.02~10%、好ましくは0.05~7%の範囲のモル濃度の重合した架橋剤を有している。

【0008】上記の多官能性架橋剤は、特に、ジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレート、ジアリルフタレート、ジアリルイタコネート、トリアリルイソシアヌレート、トリメチロールプロパントリアクリレートまたはトリメタクリレート、アリルアクリレートまたはメタクリレート、アルキレン鎖中の炭素原子数が2~10個であるアルキレングリコールジアクリレートまたはジメタクリレート、特に、エチレングリコールジアクリレートまたはメタクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレートまたはジメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレートまたはジメタクリレート、または式：



（上記式中のXは水素原子またはメチル基であり、nは2~4の整数であり、そしてpは2~20の整数である）を有するポリオキシアルキレングリコールジアクリ

レートまたはジメタクリレート、特にポリオキシエチレン基が約400（すなわち、上記式において $n=2$ 、 $p=9$ ）の分子量を有するポリオキシエチレングリコールジメタクリレートまたはジメタクリレートの如き、2個あるいはそれ以上のビニルまたはアニル二重結合を有する誘導体から選択することができる。

【0009】上述の如く、ブタジエンまたはイソブレンおよび場合により多官能架橋剤と共重合して、グラフト共重合体型耐衝撃性改良剤の主鎖を形成するアルキルアクリレートは、好ましくはアクリルオキシ基に結合した炭素に分岐鎖のない、 $C_3 \sim C_{12}$ のアルキル基を有するアルキルアクリレートである。主鎖共重合体の形成に適当なアクリレートの例としては、エチルアクリレート、 $n$ -プロピルアクリレート、 $n$ -ブチルアクリレート、アミルアクリレート、2-メチルブチルアクリレート、3-メチルブチルアクリレート、 $n$ -ヘキシルアクリレート、 $n$ -オクチルアクリレート、 $n$ -ドデシルアクリレート、または2-エチルヘキシルアクリレートがあげられる。

【0010】グラフト共重合体型耐衝撃性改良剤の主鎖を形成している、かつ架橋しているかあるいは架橋していない共重合体中の重合したブタジエンまたはイソブレンの好ましい濃度は、主鎖の重量の1~25重量%である。

【0011】本発明の耐衝撃性改良剤においては、主鎖にグラフトした分子鎖は、 $C_1 \sim C_4$ のアルキル基を有するアルキルメタクリレートおよび $C_1 \sim C_8$ アルキルを有するアルキルアクリレートとのランダム共重合体からなる。使用し得るアルキルメタクリレートとしては、エチルメタクリレート、 $n$ -プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、 $n$ -ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレートおよび特にメチルメタクリレートが挙げられる。 $C_1 \sim C_8$ アルキル基を有するアルキルアクリレートの例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、 $n$ -プロピルアクリレート、 $n$ -ブチルアクリレート、 $n$ -ヘキシルアクリレート、2-メチルブチルアクリレート、3-メチルブチルアクリレート、 $n$ -オクチルアクリレートおよび2-エチルヘキシルアクリレートが挙げられ、アルキル基が $C_1 \sim C_4$ である上記のアルキルアクリレートを使用するのが好ましい。

【0012】グラフト共重合体型耐衝撃性改良剤のグラフトした鎖を構成している、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基を有するアルキルメタクリレートと $C_1 \sim C_8$ アルキル基を有するアルキルアクリレートとのランダム共重合体中において、 $C_1 \sim C_8$ アルキル基を有するアルキルアクリレートのモル比は好ましくは10~30%である。

【0013】グラフトされた分子鎖がグラフト共重合体の主鎖の重量の10~60重量%であることが有利である。

【0014】耐衝撃性改良剤の分子量は、分子量に応じて変動する熔融状態の粘度を測定することにより評価できる。この熔融状態での粘度は、その値が耐衝撃性改良剤を含有する樹脂組成物の加工中に耐衝撃性改良剤のマイグレーションを防止するのに十分である限り、かなり広範囲の値を有し得る。熔融状態での粘度の代表的な値として、50gの耐衝撃性改良剤を含有し、かつ200℃の温度で、40rpmのローター回転速度で作動させるブラベンダー・レオメーターの抵抗トルク(resisting torque)の値を採用するのが好都合である。上記トルクの測定は、200℃で20分経過後に行う。耐衝撃性改良剤の熔融状態における粘度についての適当な上述トルク値は、6~40Nmである。熱可塑性重合体が少なくとも80重量%のポリ塩化ビニルからなる重合体である樹脂組成物の場合は、耐衝撃性改良剤の熔融状態での粘度の好ましい値は、8~30Nm、特に10~25Nmの範囲の上述のトルクの値に相当している。

【0015】本発明の耐衝撃性改良剤は、前記した如き主鎖とグラフトした分子鎖とを有するグラフト共重合体の調製を可能にするいずれの方法によっても調製することができる。しかしながら、グラフト共重合体の主鎖の形成およびグラフト化を乳化重合法を用いて行うのが好ましい。

【0016】次のごとき重合方法が使用できる。まず第1段階で、重合すべき単量体1重量部あたり、1~10部の水、0.001~0.03部の乳化剤および主鎖共重合体中において望まれる割合に相当する割合の下記の成分、すなわち、重合してグラフト共重合体型耐衝撃性改良剤の主鎖を形成する単量体、すなわちブタジエンまたはイソブレン、 $C_3 \sim C_{12}$ のアルキル基を有するアルキルアクリレートおよび必要に応じて多官能性架橋剤からなるエマルジョンを形成する。次に、0.001~0.05部のフリーラジカル発生触媒を加え、かく形成された反応媒体を、攪拌しながら例えば室温~90℃の温度に、単量体が事実上完全に転化するのに十分な長さの時間保持する。第2の段階においては、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基を有するアルキルメタクリレートと $C_1 \sim C_8$ アルキル基を有するアルキルアクリレートとの混合物を、第1の段階で得られた主鎖共重合体上にグラフトさせる。このグラフト化は、第1段階で得られた反応媒体に、所望のモル比のグラフト分子鎖と所望のモル数のアルキルアクリレートとを分子鎖中に有するグラフト共重合体を得るのに適当な量の、アルキルメタクリレートとアルキルアクリレートとの混合物並びに所望ならば追加量の乳化剤および前記した量のラジカル型触媒を添加して行う。かくして形成した混合物を攪拌しながらグラフト用単量体が事実上完全に転化するまで上述の範囲の温度に保持する。

【0017】乳化剤としては、アニオン性、ノニオン性あるいはカチオン性の公知の界面活性剤のいずれも使用

することができる。特に、乳化剤は、脂肪酸のナトリウム塩またはカリウム塩、特にラウリン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、パルミチン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、脂肪アルコールの硫酸エステル、ナトリウム塩またはカリウム塩、特にナトリウムラウリルサルフェート、スルホコハク酸エステルのナトリウムまたはカリウム塩、アルキルアールスルホン酸のナトリウム塩またはカリウム塩、特にドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ジドデシルナフタレンスルホン酸ナトリウムおよび脂肪酸モノグリセリドモノスルホネートのナトリウム塩またはカリウム塩の如きアニオン性界面活性剤から選択することができる、また、エチレンオキシドとアルキルフェノールまたは脂肪族アルコールとの反応生成物の如きノニオン性界面活性剤からも選択することができる。必要であれば、このような界面活性剤の混合物も使用することができる。

【0018】上記の乳化重合の第1および第2の段階の両方で使用することができる触媒は、重合に使用する温度条件下でフリーラジカルを生じる化合物である。これらの化合物としては、特に過酸化水素、アルカリ金属の過硫酸塩、特に過硫酸ナトリウムまたはカリウム、過硫酸アンモニウム、過炭酸塩、過酢酸塩、過硼素酸塩、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシドの如きパーオキシド、キュメンハイドロパーオキシド、パラメンタンハイドロパーオキシドまたはtert-ブチルハイドロパーオキシドの如きハイドロパーオキシドが挙げられる。しかしながら、過酸化化合物、例えば上記の過酸化化合物または過硫酸塩の1種と還元剤、特にアルカリ金属の亜硫酸塩、アルカリ金属の重亜硫酸塩、アルカリ金属のスルホキシレート、アスコルビン酸、またはグルコースとを組合せて形成したレドックスタイプの触媒系を使用するのが好ましく、且つ特に好ましくは、水溶性のもの、例えば過硫酸カリウム/次亜硫酸ナトリウムまたはtert-ブチルハイドロパーオキシド/ピロ亜硫酸ナトリウムの如き上記の触媒系のものである。

【0019】前記二段階のいずれかの段階あるいは両方の段階の重合混合物に、化合物分子量調節剤(chain limiting compound)特にtert-ドデシルメルカプタン、イソブチルメルカプタンおよびn-ドデシルメルカプタンの如きメルカプタンを、主鎖および/またはグラフト共重合体の分子量を調節する目的で添加することができる。また、重合媒体のイオン強度をコントロールするためにリン酸塩の如き化合物も添加できる。

【0020】ついで乳化重合の第2段階の最後に得られた、グラフト共重合体の水性エマルジョンからなる反応媒体を処理して媒体からグラフト共重合体を分離する。この分離は、例えばエマルジョンを濃硫酸ですでに酸性化されている塩溶液と接触させて凝集処理し、次いで凝集により生じた固体の生成物を濾過によって分離することにより行うことができる。次にこの固体生成物を洗浄

および乾燥して粉末のグラフト共重合体を得られる。エマルジョン中に含まれているグラフト共重合体は、噴霧乾燥技術によっても回収することができる。

【0021】得られたグラフト共重合体は、その粒子径が数ミクロン（例えば1〜5ミクロン）〜200〜300ミクロンの範囲の粉末である；この粒子径は、グラフト共重合体を乳化重合媒体から分離するのに使用した方法により変動する。

【0022】本発明の樹脂組成物は、熱可塑性重合体、耐衝撃性改良剤および場合により他の添加剤からなる均一な混合物を生産し得るいずれの方法によっても調製することができる。例えば、樹脂組成物を構成する各成分を乾燥状態で混合しついで得られた混合物を押出すことができる。熱可塑性重合体をエマルジョン重合により製造する場合は、グラフト共重合体のエマルジョンと熱可塑性重合体のエマルジョンとを混合しついで得られたエマルジョンを処理して、エマルジョンが含有している固形分をエマルジョンから分離するのが好都合である。この技術は、グラフト共重合体の分離について上述した通りである。

【0023】本発明の樹脂組成物の構成成分の1種である熱可塑性重合体は、重縮合型重合体、特にポリブチレンテレフタレート、ポリカポネートあるいはポリアミドの1種または2種以上からなることができ、また例えばポリメタクリレート、特にポリメチルメタクリレートの如き付加重合型重合体の1種または2種以上からなり得る。熱可塑性重合体は、場合により過塩素化されている塩化ビニルの単独重合体、および塩化ビニルと1種またはそれ以上のエチレン性不飽和共単量体との共重合により得られた、かつ少なくとも80重量%の重合した塩化ビニルを含有する共重合体からなる群から選ばれた1種または2種以上の付加重合体であることが好ましい。上記の共重合体を調製するための共単量体は、特に塩化ビニリデンまたはフッ化ビニリデンの如きハロゲン化ビニリデン；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ビニルブチレートの如きビニルカルボキシレート；アクリル酸およびメタクリル酸；並びにこれらから誘導されたニトリル、アミドおよびアルキルエステル、特にアクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、メチルメタクリレート、メチルアクリレート、ブチルアクリレート、エチルアクリレートおよび2-エチルヘキシルアクリレート；スチレンまたはビニルナフタレンの如きビニル芳香族誘導体；およびビシクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、ビシクロ〔2.2.1〕ヘプター-2, 5-ジエン；エチレン、プロペンおよび1-ブテンの如きオレフィン類が挙げられる。

【0024】本発明の樹脂組成物中に添加し得る耐衝撃性改良剤以外の添加剤としては、顔料、着色剤、可塑剤、酸化防止剤、熱安定剤、加工助剤および潤滑剤の如き添加剤が挙げられる。

【0025】上述の樹脂組成物中の耐衝撃性改良剤の好ましい濃度は、熱可塑性重合体の重量に基づいて1～30重量%である。重合体が、塩化ビニルの重合体および塩化ビニルと前述の如き共単量体との共重合体からなる群から選択された場合には、熱可塑性重合体の2～10重量%の耐衝撃性改良剤の濃度が特に好適である。後者のケースで得られる樹脂組成物は、ビニル壁板(siding)の如き外装製品の製造に適している。

【0026】本発明を以下の実施例によって更に説明する。

#### 【0027】実施例1

##### (a) 本発明のグラフト共重合体型耐衝撃性改良剤の合成

この方法は、攪拌装置を備えた且つ反応器の温度を保持するための加熱流体を含有する二重ジャケットを備えた反応器内で行った。

【0028】(1) 架橋を行っていない主鎖の調製  
窒素で脱気後1, 180gの脱イオン水と3.43gのリン酸二ナトリウムとを反応器に入れ、該反応器を攪拌しながら周囲温度に保持した。

【0029】この媒体に乳化剤として28.7gのナトリウムラウリルサルフェートを溶解した。次に反応器の内容物の温度を57℃にし、且つこの温度を保持しながら628gのブチルアクリレートと64.8gのブタジエンを内容物に同時に加えた。反応器の温度を57℃に保持しながら、8mlの水で希釈した0.85gのtert-ドデシルメルカプタンを分子量調節剤として反応混合物に加え、更に同時に19mlの水中の0.58gのピロ亜硫酸ナトリウムと32mlの水中の0.91gの過硫酸カリウムとを触媒系として加えた。次に反応器の内容物を57℃に3時間保持し次いで80℃で1時間保持し、その後反応器を57℃に冷却した。ラテックス状のかつ9.3重量%の重合ブタジエンを含有するブタジエン/ブチルアクリレート共重合体を99%の転化率で得た。

##### 【0030】(2) 主鎖共重合体へのメタクリレート／アクリレート混合物のグラフト

233.1gのメチルメタクリレートと58.3gのエチルアクリレートを、主鎖共重合体の調製の最後の57℃に冷却した反応器の内容物に攪拌しながら加え、次いで0.65gのtert-ドデシルメルカプタンを加えた。

【0031】次に以上の如くして形成した反応媒体中へ、13.5mlの水中の0.13gのピロ亜硫酸カリウムと13.5gの水中の0.32gの過硫酸カリウムとを溶解した。反応器の内容物を57℃に1.5時間保持した後、温度を80℃に高め、次いで13.5mlの水中の0.53gのtert-ブチルヒドロパーオキシドと0.13gのピロ亜硫酸ナトリウムとを内容物に添加した。次に反応混合物を80℃で1時間保持した。この時間の最後に、反応器の内容物を室温に冷却しして

平均粒子直径が0.15ミクロンの生成したグラフト共重合体のラテックスを、濃硫酸で酸性化した塩溶液中で凝集させた。次に凝集した生成物を濾過し、洗浄し且つ乾燥してグラフト共重合体型耐衝撃性改良剤の粉末を得た。

【0032】グラフト化の際のメチルメタクリレートとエチルアクリレートの混合物の転化率は約98.5%であった。このグラフト共重合体は、主鎖共重合体の42重量%のメチルメタクリレート／エチルアクリレート共重合体からなるグラフト分子鎖部分を有し、且つ前述の条件下で操作するブラベンダー・レオメーターでの13.6Nmのトルクに等しい値に相当する溶融状態における粘度を有していた。グラフト分子鎖中の重合したエチルアクリレートのモル比は20%であった。

##### 【0033】(b) 対照としてのグラフト共重合体型耐衝撃性改良剤の合成

この実施例の(a)に記載したと同様な条件下で、ブタジエンとブチルアクリレートからなる主鎖共重合体とこれにグラフトしたポリメチルメタクリレート分子鎖とからなる対照のグラフト共重合体を合成した。

【0034】この共重合体の調製は、前記のグラフト方法に従って、メチルメタクリレートとエチルアクリレートとの混合物の代わりに291gのメチルメタクリレートを使用し、他の操作条件を同一に行なった。

【0035】主鎖共重合体の42%に相当するグラフトしたポリメチルメタクリレートを含有し、主鎖が9.2重量%の重合したポリブタジエンを含有しているグラフト共重合体を得られた。メチルメタクリレートの転化率は99%であった。このグラフト共重合体は、ブラベンダー・レオメーターでの15.6Nmのトルクの値に相当する溶融状態での粘度を有していた。

##### 【0036】(c) 樹脂組成物の調製と特性

次に、外装用壁板製品の製造に適しているPVCベース樹脂組成物の調製と、この樹脂組成物から作成した試験片の衝撃強度特性とを以下で説明する。

【0037】パーペンマイヤー(Papenmeir)型混合機中に、この実施例の(a)(添加剤1. a)または(b)(対照添加剤1. b)に記載の如くして調製した耐衝撃性改良剤5重量部、67のK値を有するPVC100重量部、アクリル重合体からなる加工助剤〔パラロイド(P araloid)K175、ローム&ハース製〕0.3重量部、2部のステアリン酸カルシウム、m. p. 74℃のポリエチレンワックス1部、錫チオグリコレートをベースとする熱安定化剤1.5部および12部のTiO<sub>2</sub>を装入した。

【0038】上記の配合の組成物を使用し、衝撃強度特性を測定するための次の試験用の試験片を作成した。…衝撃引張り試験(ASTM標準試験法D1822-68): 試験片中に引張応力を生ずる衝撃により、標準試験片を破断するのに要するエネルギーを測定した。

…アイゾッド衝撃曲げ強度テスト (ASTM標準試験法 D-256-73)

ノッチ付試験片の1端を緊締しそして試験片に曲げを生ずる衝撃を与えたときに、試験片の破断により吸収されるエネルギーを測定した。

…低温衝撃強度試験：この試験では、ASTM標準試験法 D3029-72 に規定されている方法を変更した方法を使用した。板状試験片を水平に設置し且つ低温に保持しそしてこの試験片に直径 12.7 mm のかつ一方の端部が円形のシリンダー中で、重量 5.1 kg のエンディング(ending)を 70 cm の高さから自由に落下させることにより衝撃を加えた場合に、上記試験片が破断するときに吸収されるエネルギーを測定した。

【0039】衝撃引張り試験およびアイゾット衝撃試験用の試験片を作製するために、前記成分の混合物から得られた樹脂組成物をシュバペンタン(Schwabenthan)型カレンダー装置上で 165℃ で 7 分間カレンダー加工し、次いでデラゴン(Derragon)プレス上で 200 パールの圧力下、190℃ の温度で 5 分間加圧して板状に成形した。この板を加圧下で冷却した。試験片は、衝撃引張り試験の場合パンチャーを用いて作製し、アイゾット衝撃試験の場合 K は丸のことノッチャーとを用いて作製した。前記 ASTM 標準試験法で規定された形状を有する試験片の厚さは、衝撃引張り試験では 1 mm であり、アイゾット衝撃試験用では 3 mm である。

\* 【0040】低温衝撃強さ試験用試験片の作製は、前記の樹脂組成物を、クラウス・マフェイ(Krauss-Maffei) KDM25 型の 2 軸スクリー押出機中で混練し、次いで 200 パールの圧力下、190℃ で作動しているプレス中で 60 mm の長さとおおよび約 1 mm の厚さを有する板状に成形した。

【0041】衝撃引張り試験に使用する試験片の 1 パッチは、クリマトロン(Climatron)型の加速老化装置中のキセノンランプから発射される放射線下で予め 850 時間の老化処理した。老化の影響を考慮するために、「損失%」という語を使用して、これを式  $(E - E_v) / (E) \times 100$  (E および E<sub>v</sub> はそれぞれクリマトロン中で 850 時間老化させる前後の破断時のエネルギーを表わす) により、破断時のエネルギーにおける相対的变化に相当する大きさ(magnitude)を求めた。

【0042】表 I に示した結果は、グラフト共重合体耐衝撃性改良剤中のポリメチルメタクリレートグラフト分子鎖を、メチルメタクリレートと 20 モル%のエチルアクリレートからなる共重合体のグラフト分子鎖で置換することにより、他の条件が同一の場合、耐衝撃性改良剤を含有する樹脂組成物の衝撃強度が改善させることおおよびこの改良の程度は低温において特に著しいことを示している。

【0043】

\*

表 I

衝撃引張りテスト (21℃)	耐衝撃性改良剤	
	1. a (本発明)	1. b (対照)
E (α) (KJ/m <sup>2</sup> )	745	710
E <sub>v</sub> (α) (KJ/m <sup>2</sup> )	522	482
損失%	30	32
ノッチ付アイゾット衝撃 (21℃)		
破断エネルギー (J/ノッチの 1 cm)	14.1	13
低温衝撃試験		
試験温度	-10℃、-20℃	-10℃、-20℃
破断エネルギー (J/mm) (β)	14.6、9.9	10、7
破断力 (daN/mm) (γ)	212、188	189、178
α) - KJ/m <sup>2</sup> = 試験片の 1 m <sup>2</sup> あたりのキロジュール、		
β) - J/mm = 試験板の厚さ 1 mm あたりのジュール、		
γ) - daN/mm = 試験板の厚さ 1 mm あたりの daN、		

※試験を行なった。

## 実施例 2

### (a) 本発明の架橋したグラフト共重合体耐衝撃性改良剤の合成

攪拌機を備えた且つ反応器温度を保持するための加熱流体を含有する二重ジャケットを有する反応器を使用して、架橋剤がアリルメタクリレート(テスト A)、エチレングリコールジメタクリレート(テスト B) または、分子量約 400 のポリオキシエチレン分子鎖を有するポリエチレングリコールジメタクリレート(テスト C) である本発明の架橋グラフト共重合体を用いて 3 種の合成

### 【0044】(1) 架橋した主鎖の調製

窒素で脱気後、1,180 g の脱イオン水と 3.43 g のリン酸二ナトリウムとを攪拌しながら室温で反応器中に導入した。この混合物中に、乳化剤として 28.7 g のナトリウムラウリルサルフェートを溶解した。反応器内容物の温度を 57℃ に高め、且つこの温度を保持しながら、628 g (4.85 モル) のブチルアクリレート、64.8 g (1.20 モル) のブタジエンおおよび 0.062 モルに相当する量の架橋剤を同時に加えた。

※50

反応器の温度を57℃に保持しながら、8mlの水中の0.85gのtert-ドデシルメルカプタンを連鎖制限剤として加え、同時に19mlの水中の0.58gのピロ亜硫酸ナトリウムと32mlの水中の0.91gの過硫酸カリウムとを触媒系として加えた。次に反応器の内容物を57℃に3時間保持し、次いで80℃で1時間保持した。その後反応器を55℃に冷却した。

【0045】単量体の転化率は99%であり、ブタジエン/ブチルアクリレート/架橋剤ターポリマーがラテックスとして得られた。これらのターポリマーは、テストAのものは9.2重量%に相当する重合したブタジエンを含有し、テストBのものは9.2重量%に相当する重合したブタジエンを、そしてテストCのものは8.9重量%での重合したブタジエンを含有していた。上記の各々の共重合体中の重合した架橋剤のモル濃度は1%であった。

#### 【0046】(2) 主鎖共重合体へのメタクリレート/アクリレート混合物のグラフト

グラフト処理の操作条件は、実施例1の(a. 2)に記載の条件と同一である。

【0047】メチルメタクリレートとエチルアクリレート混合物の転化率は、各々の合成試験において約99%であった。

【0048】3種の合成試験で得られたグラフト共重合体は、それぞれ主鎖共重合体の重量に基づいて、テストAでは41.6%、テストBでは41.3%そしてテストCでは40.1%の、メチルメタクリレート/エチルメタクリレートランダム共重合体のグラフトされた分子 \*

\* 鎖部分を含有していた。また各々のグラフト共重合体は、前記で定義したときブラベンダー・トルク・レオメーターの読みで、テストAについては13.2Nm、テストBについては14.6NmそしてテストCについては12.6Nmに相当する熔融状態における粘度を有していた。各々のグラフト共重合体のグラフト分子鎖中の重合したエチルアクリレートのモル比は20%であった。

#### 【0049】(b) 樹脂組成物の調製および特性

10 上記のテストA、BおよびBで合成したグラフト共重合体の中から選択したグラフト共重合体および実施例1に記載の如く合成した対照用のグラフト重合体を、耐衝撃性改良剤として使用し、実施例1の(c)に記載の如くして4種のPVCベース樹脂組成物を調製した。

【0050】試験片を上記の組成物から形成し、この試験片の衝撃強度特性を実施例1で述べたとき方法で測定した。

【0051】得られた結果を表IIに要約して示した。

20 【0052】これらの結果は、前述のメチルメタクリレートとエチルメタクリレートとの共重合体のグラフト分子鎖により、グラフト共重合体型耐衝撃性改良剤中のポリメチルメタクリレートのグラフト分子鎖を置換することの他に、ブタジエンとブチルアクリレートとの架橋共重合体を使用して、グラフト共重合体の主鎖を形成させた場合には、樹脂組成物の低温衝撃強さが改善されるのみならず、老化後の衝撃強さも改善されることを示している。

【0053】

表 III

衝撃 添加剤	衝撃引張りテスト 21℃			ノッチドアイ ゾッド衝撃 21℃	低温衝撃テスト		
	E (KJ/m <sup>2</sup> )	E V (KJ/m <sup>2</sup> )	損失%		テスト温度	破断時のエネルギー (J/mm)	破断時の力 (daN/mm)
テスト A	730	562	23	13.8	-10℃ -20℃	15.9 8.6	205 187
テスト B	735	581	21	13.9	-10℃ -20℃	15.3 8.3	203 185
テスト C	740	577	22	14.1	-10℃ -20℃	16.3 9.3	204 193
Ex. 1. b 対 照	710	482	32	13	-10℃ -20℃	10 7	189 178

## 実施例 3

種々の組成物に実施例 1 の耐衝撃性改良剤を包含させた樹脂組成物の調製と特性

実施例 1 の (c) に記載の方法に従って、実施例 1 で調製した耐衝撃性改良剤を包含させて、1 連の PVC ベース樹脂組成物を調製した。耐衝撃性改良剤の量と TiO<sub>2</sub> \*

2 の量は各組成物ごとに変え、一方、他の成分は実施例 1 に記載の通りとした。

【0054】このようにして得られた組成物を使用して試験片を作成し、それらの衝撃強さ特性を実施例 1 で述べた方法に従って測定した。

【0055】得られた試験結果を表 III に示した。

【0056】これらの結果は、本発明の耐衝撃性改良剤（添加剤1a）を含有するPVC組成物は、対照の耐衝撃性改良剤（添加剤1b）を含有する組成物と比較し

\* て、耐衝撃性改良剤とTiO<sub>2</sub>の種々の濃度において改良された衝撃強さを有することを示している。

\* 【0057】

表 III

衝撃添加剤		TiO <sub>2</sub> の量 (+)	ノッチド・アイゾット 衝撃 21℃	衝撃引張り 21℃
種類	量(+)		J/ノッチcm	E (KJ/m <sup>2</sup> )
Ex. 1a	2	2	1.3	666
Ex. 1b (対照)	2	2	1.1	571
Ex. 1a	3	2	1.6	723
Ex. 1b	3	2	1.4	686
Ex. 1a	4	2	12.9	745
Ex. 1b	4	2	12.1	707
Ex. 1a	5	2	13.7	771
Ex. 1b	5	2	13.1	739
Ex. 1a	2	12	7.5	—
Ex. 1b	2	12	4	—
Ex. 1a	3	12	13.2	—
Ex. 1b	3	12	12.2	—
Ex. 1a	4	12	13.5	—
Ex. 1b	4	12	12.9	—
Ex. 1a	5	12	14.1	746
Ex. 1b	5	12	13	710

(+) : PVC100重量部あたりの重量部

#### 実施例4

(a) 本発明の架橋グラフト共重合体型耐衝撃性改良剤の合成

攪拌機および、反応器温度を保持する加熱流体を含有している二重ジャケットを備えた反応器を使用して、ブタ

※ ジェン/ブチルアクリレート/架橋剤の共重合体からなる主鎖にメチルメタクリレートとエチルメタクリレートの混合物をグラフトすることにより、一連の本発明の架橋グラフト共重合体を調製した。上記架橋剤は実施例2のテストCの合成で使用した、ポリオキシエチレン分子

鎖が約400の分子量を有しているポリオキシエチレングリコールジメタクリレート（前記定義の式で、 $X=CH_3$ 、 $n=2$ 、 $p=9$ ）である。

【0058】主鎖共重合体の調製とグラフト化の実施は、実施例2の（a）に記載した操作条件下で行なったが、但し主鎖共重合体の調製中に種々の量の架橋剤を使用し、且つ0.325gのtert-ドデシルメルカプタンをそのグラフト化に使用した。グラフト共重合体の調製の各々の段階における単量体の転化率は約90%であった。

#### 【0059】（b） 樹脂組成物の調製と特性

本実施例の（a）に記載の方法で合成したグラフト共重合体の中から選択した共重合体と、実施例1の（b）に記載の方法で合成した対照のグラフト共重合体を耐衝撃性改良剤として使用し、実施例1の（c）に記載の方法 \*

\*に従ってPVCベースの樹脂組成物を調製した。

【0060】これらの組成物を使用して、衝撃引張り試験用の試験片を作成し、実施例1に記載の如く衝撃引張り応力下での破断エネルギーEを測定した。

【0061】使用した架橋剤の量、製造したグラフト共重合体の組成および衝撃引張り試験の結果を第IV表に示した。

10 【0062】衝撃引張り試験の結果から、本発明の耐衝撃性改良剤を含有しているPVC樹脂組成物は、同一濃度の対照の耐衝撃性改良剤を含有している対照の樹脂組成物に比較して、改良された衝撃強度を有していることが判る。この衝撃強度の改良は、グラフト共重合体型耐衝撃性改良剤の主鎖中の重合した架橋剤の量に応じて向上する。

【0063】

表 IV

架橋剤の 量 (g)	グ ラ フ ト 共 重 合 体					衝撃引張り  21℃
	鎖		グ   ラ   フ   ト		ブ ラ ペ ン ダ ー ・ レ オ メ ー タ ー 上 の ト ル ク (Nm)	
	主  重 合 ポ リ ブ タ ジ エ ン の 重 量 %	重 合 架 橋 剤  の モ ル %	グ ラ フ ト と 主 鎖 と の 重 量 比	エ チ ル ア ク リ レ ー ト 分 モ ル %		
4.9	9.28	0.15	41.8	20	15.4	738
9.8	9.22	0.29	41.5	20	13.2	748
16.3	9.13	0.48	41.1	20	12.6	767
24.5	9	0.73	40.6	20	11.8	811
0 (対照)	9.3	0	42	0	15.6	710

## 実施例 5

## (a) 本発明の架橋グラフト共重合体型耐衝撃性改良剤の合成

攪拌機および反応器の温度を保持する流体を含有している二重ジャケットを備えた反応器を用いて、ブタジエン／ブチルアクリレート／架橋剤共重合体にメチルメタクリレートとエチルアクリレートの混合物をグラフトすることにより、本発明のグラフト共重合体を用いて、三種の合成試験を行なった。上記の架橋剤は、以下の化合物の中から選択した。

\* 【0064】…ポリオキシエチレン分子鎖が約200の分子量を有するポリエチレングリコールジメタクリレート（前記定義の式で、 $X=CH_3$ 、 $n=2$ 、 $p=5$ ）；この化合物は、略称でPEG200DMAと称す。

【0065】…ポリオキシエチレン分子鎖が約400の分子量を有するポリエチレングリコールジメタクリレート（前記定義の式で、 $X=CH_3$ 、 $n=2$ 、 $p=9$ ）；この化合物は、略称でPEG400DMAと称す。

【0066】…ポリオキシエチレン鎖が、約600の分子量を有するポリエチレングリコールジメタクリレート

(前記定義の式で、 $X=CH_3$ 、 $n=2$ 、 $p=14$ ) ;  
この化合物は、略称で PEG600DMA と称す。

【0067】架橋主鎖共重合体は、実施例 2 の (a) に記載の操作条件下で調製し且つグラフトを行なったが、架橋剤は、主鎖中の重合架橋剤が 0.15 モル% となる量で使用し、且つグラフトを行う際に 0.325 g の tert-ドデシルメルカプタンを使用した。

【0068】グラフト共重合体の調製時の各工程での単量体の転化率はほぼ 98% であった。

【0069】(b) 樹脂組成物の調製と特性

本実施例の (a) に記載の方法で合成したグラフト共重合体と実施例 1 の (b) に記載の方法で合成した対照のグラフト共重合体の中から選んだグラフト共重合体を耐衝撃性改良剤として使用して、実施例 1 の (c) に記載 \*

\* の方法に従って PVC ベースの樹脂組成物を調製した。

【0070】衝撃引張り試験用の試験片をこれらの組成物から作成し、実施例 1 に記載の方法に従ってこれらの試験片について衝撃引張り条件下での破断時のエネルギーを測定した。

【0071】使用した架橋剤の量、製造したグラフト共重合体の組成および衝撃引張り試験の結果を表 V に示した。

10 【0072】衝撃引張り試験の結果から本発明の耐衝撃性改良剤を含有する PVC 樹脂組成物が、同量の対照の耐衝撃性改良剤を含有する対照の樹脂組成物に比較して、改良された衝撃強さを示すことが判る。

【0073】

表 V

架 橋 剤		ゲ ラ フ ト 共 重 合 体					衝撃引張り 21 °C E(KJ/㎡)
		主 鎖	ゲ ラ フ ト		ブラペンダ・ レオメーター 上のトルク (Nm)		
			重合架橋 剤 モル%	グラフトの 主鎖との 重量比		エチルアク リレート 分モル%	
名 称	量(g)	重合ブタ ジエン 重量%	重合架橋 剤 モル%	グラフトの 主鎖との 重量比	エチルアク リレート 分モル%	ブラペンダ・ レオメーター 上のトルク (Nm)	
	0 (対照)	9.3	0	42	0	15.6	710
PEG 200 DMA	3.2	9.3	0.15	41.9	20	16.6	794
PEG 400 DMA	4.9	9.28	0.15	41.8	20	17.4	748
PEG 600 DMA	6.8	9.26	0.15	41.6	20	19.2	775

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

C 0 8 L 51/00

51/04

識別記号

L K S

L K Y

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

(71)出願人 591158634

エム・アンド・テイ・ケミカルス・インコ  
ーポレイテッド

M&T CHEMICALS INCOR  
PORATED

アメリカ合衆国・ニュージャージー州、ウ  
ッドブリッジ、ワン・ウツドブリッジ・セ  
ンター (番地その他表示なし)

(72)発明者 ジレー・ムーニエ

フランス国、レカール、オー・ブール・  
ド・マゼロール (番地その他表示なし)